

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60202162 A**

(43) Date of publication of application: 12 . 10 . 85

(51) Int. Cl. **C08D 5/14**

(21) Application number: **59058349**

(22) Date of filing: 28 . 03 . 84

(71) Applicant: **KANEBO LTD HAGIWARA ZENJI**

(72) Inventor: **NOHARA SABURO
NAKAYAMA YASUAKI**

**(54) ANTISEPTIC AND MILDEWPROOFING PAINT
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a paint compen. which has low toxicity and potent antiseptic properties and mildewproofness imparted thereto, by incorporating solid zeolite particles retaining a metallic ion having a germicidal activity in paint.

CONSTITUTION: Solid zeolite particles having a specific surface area of $150\text{m}^2/\text{g}$ or above and a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 14 or below, composed of pref. A type

zeolite, X type zeolite, Y type zeolite or mordenite are prepd. and brought into contact with a soln. of a salt contg. a metallic ion (e.g. silver, copper or zinc ion) having a germicidal activity (e.g. a silver nitrate soln. or a copper sulfate soln.) to effect an ion-exchange reaction, thus obtaining solid zeolite particles retaining a metallic ion having a germicidal activity. The solid zeolite particles are blended with paint (e.g. vinyl acetate emulsion paint) to obtain an antiseptic and mildewproofing paint compen.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japlo

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-202162

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月12日

C 09 D 5/14

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 防腐、防カビ性の塗料組成物

⑯ 特 願 昭59-58349

⑰ 出 願 昭59(1984)3月28日

⑱ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
⑲ 発 明 者 中 山 安 明 防府市鐘紡町5番4-4号
⑳ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
㉑ 出 願 人 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
㉒ 代 理 人 弁 理 士 江 崎 光 好 外2名

明 細 書

1 発明の名称

防腐、防カビ性の塗料組成物

2 特許請求の範囲

- (1) 殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有して成る防腐、防カビ性の塗料組成物。
- (2) ゼオライト系固体粒子が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する特許請求の範囲第1項記載の塗料組成物。
- (3) ゼオライト系固体粒子がA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト又はモルデナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の塗料組成物。
- (4) 殺菌作用を有する金属イオンが銀、銅、亜鉛から成る群より選ばれた1種または2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載の塗料組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有せしめた防腐、防カビ性に優れた塗料組成物に関する。

従来より住宅、病院、および工場等に薬品・食品工場において塗装表面でのカビ繁殖による環境汚染が問題となつてゐる。また安全性が高く、取扱いが簡単であることから近年盛んに使用される水性塗料の場合には製造工程および保存中に細菌あるいはカビによる腐敗の問題があつた。

そこでかかる細菌およびカビの繁殖防止方法として、各種の防腐・防カビ剤を塗料に添加して来た。すなわち有機水銀剤などの有機金属およびそれらの有毒性が指摘されてからは、有機塩素系、有機燐系などが使用されて来た。しかしその低毒性、防腐・防カビ性は必ずしも満足されているとは言えない。

本発明者らはかかる現状に鑑み、種々検討した結果、殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有せしめた塗

料組成物が低毒性で、強力な防腐・防カビ性を発揮することを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は銀、銅、亜鉛などの殺菌性を有する金属イオンの単独あるいはそれらの複数をゼオライトのイオン交換可能な部分に保持しているゼオライト系固体粒子を含有して成る防腐、防カビ性の塗料組成物を与えるものである。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基準にして $XM_2/n \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ で表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、nはこの原子価に対応する。一方xおよびyはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、zは結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒

子の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (無水ゼオライト基準) 以上であつて、ゼオライト構成成分の SiO_2/Al_2O_3 モル比は1.4以下好ましくは1.1以下でなければならない。

本発明で使用する殺菌作用を有する金属イオン例えば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の溶液は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アクセシビリティなどの物理化学的性質に起因

するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている SiO_2/Al_2O_3 モル比の大きなゼオライトは、本発明において全く不適当である。

また SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な殺菌効果が得られることが判つた。加えて、ゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 モル比が1.4を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。本塗料組成物のために前述した $SiO_2/Al_2O_3 \leq 1.4$ の天然または合成ゼオライトは、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても充分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも SiO_2/Al_2O_3 モル比は1.4以下でなければならない。

本発明で使用する SiO_2/Al_2O_3 のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン (Analcline: $SiO_2/Al_2O_3 = 5.6 \sim 5.6$)、チャバサイト (Chabasite: $SiO_2/Al_2O_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノプチロライト (Clinoptilolite: $SiO_2/Al_2O_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト (Erionite: $SiO_2/Al_2O_3 = 5.8 \sim 7.4$)、フオジャサイト (Faujasite: $SiO_2/Al_2O_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト (mordenite: $SiO_2/Al_2O_3 = 8.34 \sim 10.0$)、フィリップサイト (Phillipsite: $SiO_2/Al_2O_3 = 2.6 \sim 4.4$) 等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト ($SiO_2/Al_2O_3 = 1.4 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト ($SiO_2/Al_2O_3 = 2 \sim 5$)、Y-型ゼオライト ($SiO_2/Al_2O_3 = 5 \sim 6$)、モルデナイト ($SiO_2/Al_2O_3 = 9 \sim 10$) 等が挙げられるが、これらの合成

ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は微粒子であることが好ましく、とくに粒子径5ミクロン好ましくは2ミクロン以下の粉末粒子状が好ましい。

本発明において金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。

本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のA型ゼオライトに転換する場合を例にとると、通常A型ゼオライト転換に際しては硝酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、この濃度は過大にならないよう留意する必要がある。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応を利用してA型ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大き

あると(例えば1~2 MAgNO₃、使用時は)イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の硫化物等が沈澱析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積は、さほど減少しなくても、銀硫化物の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰銀のゼオライト相への析出を防止するためには銀溶液の濃度をより希釈状態例えば0.3 MAgNO₃以下に保つことが必要である。もつとも安全なAgNO₃の濃度は0.1 M以下である。かかる濃度のAgNO₃溶液を使用した場合には得られるA型ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌力の効果が最適条件で発揮できることが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によつては、前述のA型ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型また

はX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1 MCuSO₄、使用時は、Cu²⁺は固相のNa⁺と置換するが、これと同時にゼオライト固相中にCu₂(SO₄)(OH)₂のような塩基性沈澱が析出するためゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅塩の濃度をより希釈状態、例えば0.05 M以下に保つことが好ましい。かかる濃度のCuSO₄溶液の使用時には得られるCu-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮できる利点があることが判つた。

A型ゼオライトならびにCu-ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が2~3 Mの付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用する

Zn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

上述のA型ゼオライト、Cu-ゼオライトおよびZn-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める金属の量は、銀については30重量%以下であり、好ましい範囲は0.001~5重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅または亜鉛の量は55重量%以下であり、好ましい範囲は0.01~15

重量多にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属-ゼオライト（無水ゼオライト基準）に対し5重量多以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ0.001～15重量多にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても殺菌効果をさまたげることはないので、これらのイオンの残存又は共存は何らさしつかえない。

本発明において塗膜形成要素、塗膜助要素などには何ら制限はないが、代表的なものを例示すると、アクリル樹脂系及び酢酸ビニル系のエマルジョン型塗料、アクリル樹脂系及びアルキド樹脂系の溶剤型塗料が挙げられる。

本発明において、殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系固体粒子を含有する塗料組成物を作るには、塗膜形成要素中に塗膜助要素と共に投入し攪拌して均一分散すべ

ば良い。

本発明におけるゼオライト系固体粒子の添加量（塗料組成物に対する量としてB重量多）および殺菌作用を有する金属の量（金属ゼオライトに対してA重量多）はいずれも殺菌効果に係する。充分な防腐、防カビ性を発揮せしめるためにはA×B(%)の値が銀-ゼオライトの場合には0.025以上、銅-ゼオライトの場合には1以上、亜鉛-ゼオライトの場合は1.5以上となるように調整することが望ましい。

本発明で定額したゼオライトと銀、銅、亜鉛などの抗菌性金属イオンとの結合力は極めて大きく、かかる金属ゼオライトを含有する塗料組成物の強力な防腐、防カビ性とその長時間持続性は本発明の特徴的利点として特記すべきものである。

さらに本発明の殺菌作用を有する金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は銀、銅、亜鉛およびナトリウム、カリウムなどを含有するアルミノシリケートであつて、その毒性が低い

ことも本発明の特記すべき特徴的利点である。

かくて得られた塗料組成物は、製造工程、保存時および塗装後において防腐・防カビ性に優れていることが確認された。

次に本発明の実施例について述べるが、本発明は本実施例により限定されるものではない。

また本実施例および比較例中の多は特にことわらない限り重量多である。

参考実施例1

本発明の実施例で使用する未転換の天然及び合成ゼオライト粒子を第1表に示した。各ゼオライトは粗原料を粉砕・分級して所望の粒子径を得た。第1表のA-型ゼオライトをZ₁、X-型ゼオライトをZ₂、Y-型ゼオライトをZ₃、天然モルデナイトをZ₄と略記する。これらゼオライトの粒子径、含水率、比表面積は第1表の通りであつた。

次いで第1表の各種ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に1/4M硝酸銀水溶液500mlを加えて得られた混合物を室温にて

3時間攪拌下に保持してイオン交換を行なつた。かかるイオン交換法により得られた銀-ゼオライトを通過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。次に水洗済みの銀-ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉砕して銀-ゼオライトの微粉末を得た。得られた銀-ゼオライト乾燥品の銀含有量及び比表面積は第2表の如くであつた。

第 1 表

略 称	名 称	組 成 ・ 内 容	粒 子 径	100℃乾燥品 含水率(%)	比表面積 (m^2/g)
Z ₁	A型ゼオライト	$0.94Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.9281O_2 \cdot xH_2O$	平均 1.1 μ	16.0	664
Z ₂	X-型ゼオライト	$0.99Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5581O_2 \cdot xH_2O$	平均 1.6 μ	19.8	838
Z ₃	Y-型ゼオライト	$1.14Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.9081O_2 \cdot xH_2O$	平均 0.6 μ	12.7	908
Z ₄	天然モルデナイト	新東北化学工業(株)の商品 $SiO_2/Al_2O_3=9.8$	平均 2.0 μ	6.7	341

第 2 表

略 称	名 称	粒 子 径	100℃乾燥品 の含水率(%)	金 属		比表面積 (m^2/g)
				種 類	含 有 量(%) (無水ゼオライト基準)	
Z ₅	銀-A型ゼオライト	平均 1.1 μ	12.1	Ag	2.39	629
Z ₆	銀-X型ゼオライト	平均 1.6 μ	14.0	Ag	2.44	831
Z ₇	銀-Y型ゼオライト	平均 0.6 μ	12.5	Ag	2.05	875
Z ₈	銀-天然モルデナイト	平均 2.0 μ	5.8	Ag	1.20	329
Z ₉	銅-A型ゼオライト	平均 1.1 μ	12.1	Cu	0.75	649
Z ₁₀	銅-Y型ゼオライト	平均 1.6 μ	11.0	Cu	1.57	965
Z ₁₁	亜鉛-A型ゼオライト	平均 1.1 μ	11.8	Zn	14.9	460
Z ₁₂	亜鉛-X型ゼオライト	平均 1.6 μ	13.2	Zn	0.82	826

銀-ゼオライト転換品のうち、銀-A型ゼオライトを Z_5 、銀-X型ゼオライトを Z_6 、銀-Y型ゼオライトを Z_7 、銀-天然モルデナイトを Z_8 と略記する。

参考実施例2

第1表のA型ゼオライト(Z_1)およびY型ゼオライト(Z_3)の合成ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に $1/10$ M硫酸銅水溶液1gを加えた。得られた混合物を40℃で攪拌下に5時間保持した。かかるイオン交換法により得られた銅-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰返した。本調製方法ではかかるバッチ法による処理を5回実施した。最終的に得られた転換品は吸引ろ過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済みの銅-ゼオライトを100～105℃で乾燥した後粉砕して微粉末の銅-ゼオライト転換品を得た。

上述の方法で得られた銅-ゼオライト転換品の銅含有量及び比表面積を第2表に示した。銅

-ゼオライト転換品のうち、銅-A型ゼオライトを Z_9 、銅-Y型ゼオライトを Z_{10} と略記する。

参考実施例3

第1表のA型ゼオライト(Z_1)およびX型ゼオライト(Z_2)の乾燥粉末250gを採取し、これに2M塩化亜鉛溶液1gを加えて得られた混合物を40℃付近にて攪拌下に3時間20分保持した。かかるイオン交換により得られた亜鉛-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰返した。本調製方法ではかかるバッチ法による処理を4回実施した。最終的に得られた転換品を水洗して過剰の亜鉛イオンを除去した。

次に亜鉛転換物を100℃付近にて乾燥後、粉砕して亜鉛-A型ゼオライトの微粉末を得た。次に水洗済み亜鉛-ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉砕して亜鉛-ゼオライトの微粉末を得た。

上述の方法で得られた2種類の亜鉛-ゼオライト転換品の亜鉛含有量及び比表面積を第2表

に示した。

亜鉛-ゼオライト転換品のうち、亜鉛-A型ゼオライトを Z_{11} 、亜鉛-X型ゼオライトを Z_{12} と略記する。

実施例1および比較例1

アクリル系樹脂4.3g含有エマルジョン70g、二酸化チタン10g、4gヒドロキシエチルセルロース10g、2.5gデモールEP8g(花王石鹼製)水2gから成るアクリル樹脂系エマルジョン塗料100gをスズメツキ缶に秤取し、これに所定濃度の第2表に示した各種のゼオライトを添加し攪拌混合した。第1表に示したA型ゼオライト(Z_1)を添加したものおよびゼオライト無添加のものを比較例1-1および1-2とする。

次いで塗料の腐敗起因菌として約 1×10^6 /mlに希釈した *Bacillus subtilis*、*Pseudomonas aeruginosa* および *Escherichia coli* の混合懸濁液を1mlずつ塗料に接種した。缶を密封し28℃×7日間培養した後、塗料中の生菌数から殺

菌効果を評価した。その結果を第3表に示した。

第 3 表

添加した ゼオライト の略称	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	Z_9
添加濃度 (%)	1	1	1	2	5
殺菌効果 (菌減少率) (%)	99.9 以上	99.9 以上	99.5	99.9 以上	99.0
	Z_{10}	Z_{11}	Z_{12}	Z_1 (比較例 1-1)	- (比較例 1-2)
	5	2	2	5	0
	99.9 以上	99.9 以上	98.5	0	0

本発明の塗料組成物は強力な殺菌効果を有し、てかり製造工程および保存時に優れた防菌性を

示した。なお、上記ゼオライトを添加した塗料組成物及び添加しない組成物の塗料としての性質を比較したが、ほとんど差は認められなかった。

実施例2および比較例2

実施例1に示したアクリル樹脂系エマルジョン塗料に所定濃度の第2表に示した各種ゼオライトを添加し攪拌混合した。第1表に示したA型ゼオライト(Z₁)を添加したものを比較例2-1およびゼオライト無添加のものを比較例2-2とする。

30mm直径×2mmの木板に上記塗料組成物を塗膜が均一になるように二回塗りし、室温で48時間乾燥して試験片を作成した。該試験片を18時間水に浸したのち取り出し、室温で2時間放置したのち80～85℃で2時間乾燥した。

(以上の乾燥はすべて該試験片をつるして行なった。)

次に該試験片を水1ℓ、ぶどう糖40g、ペプトン10g、寒天10gの組成からなる平板

培地の培養面の中央にはりつけた。さらに *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Cladosporeum cladoesporioides*, *Aureobasidium Pullulans* および *Glilocladium virens* の混合孢子懸濁液1mlを培地の表面と該試験片の上に均等にまきかけ、ペトリ皿にふたをして28℃で14日間培養した。その結果を第4表に示す。なお菌が発育しなかった場合を++、試験片の約1/2以下に菌が発育した場合を+、約1/2以上に発育した場合を-として示す。

本発明の塗料組成物は強力な殺菌効果を有しており優れた防カビ性があることを示した。

第 4 表

添加した ゼオライト の略称	Z ₅	Z ₆	Z ₇	Z ₈	Z ₉
添加濃度 (%)	2	2	2	4	
殺菌効果	++	++	++	++	
	Z ₁₀	Z ₁₁	Z ₁₂	Z ₁₃ (比較例2-1)	(比較例2-2)
		10	10	10	0
		++	++	-	-